

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2000-036324

(43) Date of publication of application : 02.02.2000

(51) Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 10/04

(21) Application number : 10-201456

(71) Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22) Date of filing : 16.07.1998

(72) Inventor : IWASAKI MINAKO

MURAKAMI KOJI

ISHIKAWA YUKI

KITA FUSAJI

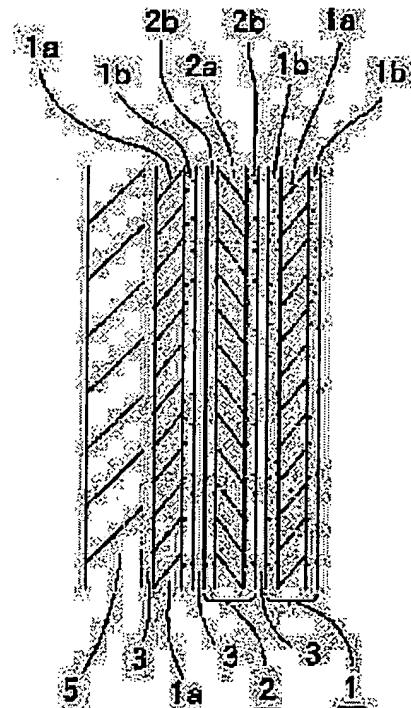
MATSUMOTO KAZUNOBU

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery assuring high safety even in the case the battery has a larger capacity.

SOLUTION: An electrode of a wound structure is formed by winding a positive electrode 1 whose electricity collecting body 1a is at least partially lined on both surfaces with coating films 1b containing active material, a negative electrode 2 whose electricity collecting body 2a is at least partially lined on both surfaces with coating films 2b containing negative electrode active material and a separator 3 and is accommodated in a battery can 5 so that a nonaqueous secondary battery is accomplished, wherein no coating film 1b is formed on both surfaces of the positive electrode electricity collecting body 1a at least at the periphery of the positive electrode 1, and this portion of positive electrode electricity collecting body 1a free of coating film 1b is positioned confronting the negative electrode 2 with a separator 3 interposed. It is preferable that this portion free of coating film 1b is provided over one turn on the electrode body.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-36324

(P2000-36324A)

(43)公開日 平成12年2月2日 (2000.2.2)

(51)Int.Cl.
H 01 M 10/40
4/02
10/04

識別記号

F I
H 01 M 10/40
4/02
10/04

マーク (参考)
Z 5 H 0 1 4
C 5 H 0 2 8
W 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全10頁)

(21)出願番号

特願平10-201456

(22)出願日

平成10年7月16日 (1998.7.16)

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 岩崎 美奈子

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 村上 幸治

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(74)代理人 100078064

弁理士 三輪 鐘雄

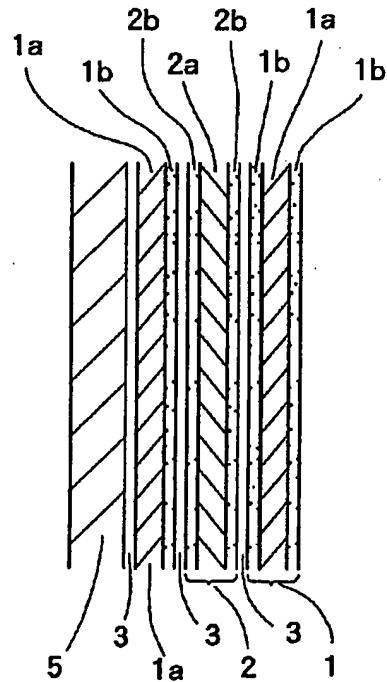
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水二次電池

(57)【要約】

【課題】 高容量化を図った場合においても、安全性の高い非水二次電池を提供する。

【解決手段】 正極集電体の少なくとも一部は両面に正極活性物質含有塗膜を形成してなる正極と、負極集電体の少なくとも一部は両面に負極活性物質含有塗膜を形成してなる負極とを、セパレータを介して巻回した巻回構造の電極体を電池缶に収容してなる非水二次電池において、上記巻回構造の電極体における正極の少なくとも最外周部の正極集電体の外面側には正極活性物質含有塗膜を形成せず、その外面側に正極活性物質含有塗膜を形成していない部分の正極集電体をセパレータを介して負極と対向させる。上記正極集電体の外面側に正極活性物質含有塗膜を形成していない部分は巻回構造の電極体において1周以上存在することが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極集電体の少なくとも一部は両面に正極活物質含有塗膜を形成してなる正極と、負極集電体の少なくとも一部は両面に負極活物質含有塗膜を形成してなる負極とを、セパレータを介して巻回した巻回構造の電極体を電池缶に収容してなる非水二次電池において、上記巻回構造の電極体における正極の少なくとも最外周部の正極集電体の外面側には正極活物質含有塗膜を形成せず、その外面側に正極活物質含有塗膜を形成していない部分の正極集電体がセパレータを介して負極または電池缶の内壁面と対向してなることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 満充電での充放電可能な容量が巻回構造の電極体の単位体積当たり $140 \text{ mAh} / \text{cm}^3$ 以上であり、かつ正極集電体の外面側に正極活物質含有塗膜を形成していない部分が 1 周以上存在する請求項1記載の非水二次電池。

【請求項3】 巷回構造の電極体の最外周部は外面側に正極活物質含有塗膜を形成していない部分を有する正極集電体であり、この正極集電体の外面側に正極活物質含有塗膜を形成していない部分がセパレータを介して電池缶の内壁面と対向している請求項1記載の非水二次電池。

【請求項4】 巷回構造の電極体が円筒状または梢円筒状であって、その巻回外径の最小値が放電状態において電池缶の内径より $0.4 \sim 0.7 \text{ mm}$ 小さい請求項1記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水二次電池に関するものであり、さらに詳しくは、安全性を確保するために特定の構造を有する非水二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 非水二次電池は電解液の溶媒として有機溶媒を用いた二次電池であり、この非水二次電池は、容量が大きく、かつ高電圧、高エネルギー、高出力であることから、ますます需要が増える傾向にある。

【0003】 そして、この電池の電解液の主溶媒としては、これまで、エチレンカーボネートなどの環状エステルやそれにジメチルカーボネート、プロピオン酸メチルなどのエステルを混合したものなどが用いられてきた。

【0004】 しかしながら、本発明者らの検討によれば、この非水二次電池は、今後さらに高容量化を図った場合やユーザーから要求される仕様によっては、電池の構造についてさらに工夫をしていかないと、安全性面で充分に対応することができなくなるおそれがあることが判明した。

【0005】 これを詳しく説明すると、通常、この種の電池では、保護回路などで過充電を防止することによっ

て内部短絡を起こさないようにする対策がとられているし、また通常の内部短絡では電池が発熱するだけで異常事態には至らないようにされているが、異常使用を想定して釘刺し試験を行ってみたところ、通常のUL規格に準拠した方法では製品レベルでの安全性が確保されているものの、さらに厳しい条件を満充電での充放電可能な容量が巻回構造の電極体の単位体積当たり $140 \text{ mAh} / \text{cm}^3$ 以上の高容量の試作電池に適用した場合、電池表面が 140°C 以上に発熱する現象が認められた。すなわち、釘刺し試験では、電池の圧壊や外部短絡に比べて少部分で電池を確実に短絡させるので、短絡部位に電流が集中し、より発熱しやすくなり、電池が部分的に急速に高温になりやすいため、セパレータのフューズ

(融解による目つまり) のばらつきが生じやすく、また短絡部位での電解液と電極との反応による発熱が多くなるので、通常の使用条件では生じ得ないような安全性の欠如も見出すことができる。

【0006】 従って、上記のような苛酷な安全性確認試験である釘刺し試験で安全性が確認できれば、異常使用に遭遇した場合でも安全性が確保されるものと考えられる。また、釘刺し試験は室温で行うよりも 45°C の高温状態で行う方が、電池がより高温にまで上昇しやすく、電池が 140°C 以上に発熱しやすい。さらに、1/2釘刺しのように、釘を電池の途中で止める方が、短絡部分が少くなり電流がより集中して発熱しやすい。それ故、この釘刺し試験を 45°C で行い、1/2釘刺しにすると、安全性を確保するための試験として非常に苛酷な試験となり、そのような苛酷な条件での試験で安全性が確認できれば、実使用で充分な安全性が確保できるものと考えられる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、この種の非水二次電池では、カーボンなどのリチウムを脱挿入できる化合物を負極活物質として用いた場合、金属リチウムを用いる場合よりも高温での電解液との反応性がはるかに低下し、電池の安全性が改善される。しかし、最近の高容量化への流れにより電池のエネルギー密度は今後ますます高くなる傾向にあるため、苛酷な安全性確認試験である釘刺し試験においても優れた安全性を示し得るようにしておくことが必要であり、そのためには電池の内部構造を発火しにくい構造に変更しておくことが必要であると考えられる。

【0008】 従って、本発明は、今後の高容量化に備え、苛酷な安全性確認試験である釘刺し試験においても充分に安全性が確認できるように電池の構造を改良し、安全性の優れた非水二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、正極集電体の少なくとも一部は両面に正極活物質含有塗膜を形成して

なる正極と、負極集電体の少なくとも一部は両方の面に負極活物質含有塗膜を形成してなる負極と、セパレータを介して巻回した巻回構造の電極体を電池缶に収容してなる非水二次電池において、上記巻回構造の電極体における正極の少なくとも最外周部の正極集電体の外側には正極活物質含有塗膜を形成せず、その外側に正極活物質含有塗膜を形成していない部分の正極集電体をセパレータを介して負極または電池缶の内壁面と対向させることによって、上記課題を解決したものである。

【0010】以下、本発明を完成するに至った経過および上記構成にすることによって安全性を向上させることができることを詳細に説明する。

【0011】一般に現在の非水二次電池の巻回構造の電極体は、正極集電体となるアルミニウム箔の両面に正極活物質含有塗膜を形成した帯状の正極と負極集電体となる銅箔の両面に負極活物質含有塗膜を形成した帯状の負極と2枚のセパレータとを、セパレータ、負極、セパレータ、正極の順に積み重ね、負極が正極より外周側になるように渦巻状に巻回したものである。

【0012】本発明者らは、非水二次電池として最も普及しているリチウムイオン二次電池を入手し、釘刺し試験を行ったところ、通常の市販のリチウムイオン二次電池では危険性が低いのに対し、試作した満充電での充放電可能な容量が巻回構造の電極体の単位体積当たり $140\text{ mAh}/\text{cm}^3$ を越えた電池では、危険性が高くなっていることが判明した。ここでいう巻回構造の電極体の体積とは、正極、負極およびセパレータを巻回したものの電池内における嵩体積であり、渦巻状に巻回する際に使用した巻き軸を取り除いた時に残った孔などは体積として含まない。要は、正極、負極、セパレータが占める嵩体積を合計したものである。これらの3つの体積要素は電池の容量を決定する重要な要因であり、電池の大きさにかかわらず巻回構造の電極体の単位体積当たりの満充電での充放電可能な容量（充放電可能な容量/巻回構造の電極体の体積）を計算することによって電池の容量密度を比較することができる。そして、ここで言う満充電での充放電可能な容量はその電池の標準使用条件で充放電させた場合の放電容量を測定することによってわかる。なお、標準使用条件が特に定まっていない場合は、1C（その電池を1時間で放電できる電流）で 25°C で4.2Vまで充電し、4.2Vに達した後は、定電圧充電を行い、充電を2時間半で終了し、0.2Cで2.75Vまで放電を行い放電容量を測定する。

【0013】ところで、非水二次電池の負極には通常炭素材料などのリチウムを脱挿入できる化合物が使用されているが、負極が過充電されてリチウムが多少でも電着した場合、約 100°C 付近から電解液と電着リチウムやリチウムが挿入された炭素材料との間で発熱反応が生じる。また、正極でも、リチウムが脱離することによって、電解液との反応開始温度が低くなり、 100°C 付近

から発熱がある。そして、さらに温度が上昇して正極の熱暴走温度に達すると、電池は異常発熱を起こす。このような連続反応を伴う発熱現象があるため、通常使用条件での充放電可能な容量が $140\text{ mAh}/\text{cm}^3$ （満充電において）を越えた場合には、電池が過充電された時の安全性が低下する。つまり、単位体積当たりの充放電可能な容量が多いほど、過充電時に発熱が生じた場合に電池の単位体積当たりの発熱量が多くなり、電池温度が正極の発熱開始温度にまで上昇する可能性が高くなる。

【0014】従って、本発明では、前記の単位体積当たりの充放電可能な容量が大きい電池において、負極と電解液との発熱反応が生じた場合でも、その発熱によって電池の温度が正極の熱暴走反応にまで上昇しないように電池の構造を改良して、単位体積当たりの充放電可能な容量が大きい高容量の電池でも、充分な安全性を確保できるようにしたのである。

【0015】本発明において、巻回構造の電極体における正極の少なくとも最外周部の正極集電体の外側に正極活物質含有塗膜を形成せずに外側が正極集電体のみの部分を設け、その外側に正極活物質含有塗膜を形成していない部分の正極集電体をセパレータを介して負極と対向させることによって安全性を向上させることができる理由は、現在のところ必ずしも明確ではないが、次のように考えられる。

【0016】前記のように負極活物質として炭素材料のようなリチウムを脱挿入できる化合物を用いることによって、電解液と負極との高温での反応性は負極活物質としてリチウムを用いていた場合よりも低くなっているが、負極の充放電可能な容量が増えることにより電解液との反応性が増加して、発熱量が多くなり、電池の温度が上昇しやすくなる。しかし、巻回構造の電極体における正極の少なくとも最外周部の正極集電体の外側に正極活物質含有塗膜を形成せずに正極集電体のみの部分を設け、その正極集電体の正極活物質含有塗膜を形成していない部分がセパレータを介して負極または電池缶の内壁面と対向していると、釘刺し試験で釘を刺した場合の局所的な発熱が分散され、それによって、放熱が速くなり、正極が熱暴走温度に達しにくくなり、電池が異常発熱を起こしにくくなり、電池の安全性が向上する。すなわち、上記構成になっていると、最外周部の最初の短絡箇所には充電された正極活物質が存在しないため発熱しても熱暴走温度までには至りにくい。そして、2番目の短絡箇所には、充電された正極活物質があるものの、1番目の短絡箇所と合わせて電流が流れるので、2番目だけでは最初の電流の半分以下が流れることになり、充電した正極活物質の温度上昇が抑えられ熱暴走温度には至りにくい。

【0017】

【発明の実施の形態】上記のように、巻回構造の電極体

における正極の少なくとも最外周部の正極集電体の外面側に正極活物質含有塗膜を形成していない部分は、巻回構造の電極体において1周以上であることが好ましく、また2周以下であることが好ましい。すなわち、上記のように巻回構造の電極体における正極の最外周部の正極集電体の外面側に正極活物質含有塗膜を形成していない部分を1周以上することによって、全周のどの部分で短絡が発生しても放熱が早くなり、電池の安全性を向上させることができ、また、それらの正極集電体のみの部分を2周以下にすることによって、電池のエネルギー密度の大幅な低下を防止することができる。

【0018】また、負極の最外周部は負極集電体のみの部分が前記の正極の正極集電体に正極活物質含有塗膜を形成していない部分とセパレータを介して対向しているか、または正極集電体の正極活物質含有塗膜を形成していない部分がセパレータを介して電池缶に対向していることが好ましい。特に後者の方が電池の容量密度が増加するので好ましい。また、前者の場合、負極のリード体は負極とセパレータを介して対向しているか、正極と対向している場合でもセパレータと絶縁テープを介して対向していることが好ましい。これはリード体の突出に基づく内部短絡が発生しにくくなるからである。さらに負極と負極のリード体が対向する場合でも、リード体がセパレータを介して対向する負極には負極活物質含有塗膜が形成されていることが好ましい。

【0019】本発明において、正極活物質としては、特に限定されることはなく、例えば、 $LiCoO_2$ などのリチウムコバルト酸化物、 $LiMn_2O_4$ などのリチウムマンガン酸化物、 $LiNiO_2$ などのリチウムニッケル酸化物、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、クロム酸化物などの金属酸化物または二硫化チタン、二硫化モリブデンなどの金属硫化物などが用いられる。

【0020】特に正極活物質として $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などの充電時の開路電圧が Li 基準で4V以上を示すリチウム複合酸化物を用いる場合には、高エネルギー密度が得られるので好ましい。また、充電した $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ は電解液との反応開始温度が $LiMn_2O_4$ などより低く、負極の発熱によって正極が発熱温度に達しやすいため、正極活物質として $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ を用いる場合には、本発明を適用すると、その効果が特に顕著に発現する。特に $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ などの Ni を含むリチウム複合酸化物の場合は特に発熱しやすいので、本発明を適用すると、その効果が最も顕著に発現する。

【0021】そして、正極は、例えば、上記の正極活物質に例えば鱗片状黒鉛やカーボンブラックなどの導電助剤や、例えばポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンなどの接着剤などを適宜添加し、溶剤で塗材化して正極活物質含有塗材を調製し（接着剤はあらかじめ溶剤に溶解してから正極活物質などと混合してもよい）、その正極活物質含有塗材をアルミニウム箔などからなる正極集電体に塗布し、乾燥して、正極活物質含有塗膜を形成することによって作製される。ただし、本発明においては、前記のように巻回構造の電極体において正極の少なくとも最外周部の外面側となる部分には正極活物質含有塗膜を形成せず正極集電体のみの部分を残しておくる。

【0022】本発明において、負極に用いる材料としては、リチウムイオンをドープ、脱ドープできるものであればよく、本発明においては、そのようなりチウムイオンをドープ、脱ドープできる物質を負極活物質という。そして、この負極活物質としては、特に限定されることはなく、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などの炭素材、 Si 、 Sn 、 In などの合金、または Li に近い低電圧で充放電できる Si 、 Sn 、 In などの酸化物などを用いるのが好ましい。

【0023】負極活物質として炭素材料を用いる場合、該炭素材料としては下記の特性を持つものが好ましい。すなわち、その（002）面の層間距離 d_{002} は、3.5Å以下が好ましく、より好ましくは、3.45Å以下、さらに好ましくは3.4Å以下である。また、c軸方向の結晶子の大きさ L_c は、30Å以上が好ましく、より好ましくは80Å以上、さらに好ましくは250Å以上である。そして、平均粒径は8~15μm、特に10~13μmが好ましく、純度は99.9%以上が好ましい。

【0024】負極は、例えば、上記の負極活物質に例えばポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンなどの接着剤を適宜添加し、さらに要すれば導電助剤を適宜添加し、溶剤で塗材化して負極活物質含有塗材を調製し（接着剤はあらかじめ溶剤に溶解してから負極活物質などと混合してもよい）、その負極活物質含有塗材を銅箔などからなる負極集電体に塗布し、乾燥して、負極活物質含有塗膜を形成することによって作製される。

【0025】上記正極や負極の集電体となる金属箔としては、例えば、アルミニウム箔、銅箔、ニッケル箔、ステンレス鋼箔などが用いられるが、正極集電体となる金属箔としては特にアルミニウム箔が好ましく、また負極集電体となる金属箔としては特に銅箔が好ましい。

【0026】本発明において、電解質としては、液状電解質、ゲル状電解質、固体電解質のいずれであってもよいが、本発明においては特に液状電解質との係わりが深く、以下、この液状電解質に関して当業者間で慣用されている「電解液」という表現を用い、それを中心に詳細に説明する。

【0027】上記電解液としては、有機溶媒系のものであれば特に限定されることはないが、主溶媒として鎖状

エステルを用いると、電解液の粘度を下げ、イオン伝導率を高めることから好ましい。このような鎖状エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオノ酸メチルなどの鎖状のCOO-結合を有する有機溶媒が挙げられる。主溶媒というものは、これらの鎖状エステルを含んだ全電解液溶媒中で鎖状エステルが50体積%を越えることを意味する。鎖状エステルが65体積%を越えると、従来技術では4.4V充電後の釘刺し試験での電池の安全性が低下するが、本発明によれば、そのように鎖状エステルが65体積%を越える場合でも安全性を改良でき、本発明の効果が顕著に発現する。

【0028】そして、鎖状エステルが75体積%を越えると、従来技術では電池の安全性がさらに低下しやすくなるので、本発明の効果がさらに一層顕著に発現するようになる。また、鎖状エステルがメチル基を有する場合も従来技術では電池の安全性が低下しやすくなるので、本発明の効果がより一層顕著に発現する。

【0029】また、上記鎖状エステルに下記の誘導率が高いエステル（誘導率30以上）を混合して用いると、鎖状エステルだけで用いる場合よりも、サイクル特性や電池の負荷特性が向上するので、電池としてはより好ましいものとなる。このような誘導率の高いエステルとしては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ガムマープチロラクトン（γ-BL）、エチレングリコールサルファイト（EGS）などが挙げられ、特に環状構造のものが好ましく、とりわけ環状のカーボネートが好ましく、エチレンカーボネート（EC）が最も好ましい。

【0030】上記誘導率の高いエステルは電解液の全溶媒中の40体積%未満が好ましく、より好ましくは30体積%以下、さらに好ましくは25体積%以下である。そして、これらの誘導率の高いエステルによる安全性の向上は、上記誘導率の高いエステルが電解液の全溶媒中で10体積%以上になると顕著になり、20体積%に達するとさらに顕著になる。

【0031】上記誘導率の高いエステル以外に併用可能な溶媒としては、例えば、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,3-ジオキソラン（DO）、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（2Me-THF）、ジエチルエーテル（DEE）などが挙げられる。そのほか、アミン系またはイミド系有機溶媒や、含イオウ系または含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。

【0032】電解液の溶質としては、例えば、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiCF₃CO₂、Li₂C₂F₄ (SO₃)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、Li

C_nF_{2n+1}SO₃ (n≥2)、LiN(Rf₃OSO₂)₂ [ここでRfはフルオロアルキル基]などが単独または2種以上混合して用いられるが、特にLiPF₆やLiC₄F₉SO₃などが充放電特性が良好なことから好ましい。また、電解液中における溶質の濃度は、特に限定されるものではないが、濃度を1mol/1以上にすると安全性が向上するので好ましい。また、電解液中における溶質の濃度が1.7mol/1以下であると良好な電池特性が保たれるので好ましく、1.5mol/1以下であることがさらに好ましい。

【0033】本発明は、電池の形状のいかんにかかわらず適用でき、どのような形状の電池にも適用可能であるが、特に円筒形、楕円筒形、角筒形などの筒形電池に適用するのが適している。そして、巻回構造の電極体を上記のような円筒形電池や楕円筒形電池に適するように円筒形や楕円筒形にしたときに、その巻回外径の最小値が放電状態において電池缶の内径より0.4~0.7mm小さいことが好ましい。すなわち、巻回構造の電極体の巻回外径の最小値を放電状態において電池缶の内径より0.4mm以上小さくすることによって、電池の容量が高くなても釘刺し試験の安全性がより好適に確保でき、また、巻回構造の電極体の巻回外径の最小値を放電状態において電池缶の内径より0.7mm以下で小さくすることによって、電池の容量が大きく減少するのを防止することができる。また、巻回構造の電極体の体積が大きい場合でも放熱されにくい。本発明はそのような体積の大きい場合、具体的には、巻回構造の電極体の体積が10cm³以上、特に11cm³以上の場合に適用すると、その効果が顕著に発現し、好ましい結果が得られる。

【0034】

【実施例】つぎに、実施例をあげて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0035】実施例1

メチルエチルカーボネートとエチレンカーボネートとを体積比2:1で混合し、この混合溶媒に対してLiPF₆を1.2mol/1LiPF₆/EC:MEC (1:2体積比)で示される電解液を調製した。上記電解液におけるECはエチレンカーボネートの略称であり、MECはメチルエチルカーボネートの略称である。従って、上記電解液を示す1.2mol/1LiPF₆/EC:MEC (1:2体積比)は、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比1:2の混合溶媒にLiPF₆を1.2mol/1相当溶解させたものであることを示している。

【0036】これとは別に、正極活性物質としてのLiCO₂に導電助剤として鱗片状黒鉛を重量比100:5で加えて混合し、この混合物と、ポリフッ化ビニリデン

をN-メチルピロリドンに溶解させた溶液とを混合してスラリー状の塗材にした。この正極活物質含有塗材を70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ15μmのアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥して正極活物質含有塗膜を形成した。ただし、これより作られる正極を負極やセパレータなどと共に巻回して巻回構造の電極体にした時に、正極の最外周部の正極集電体の外側となる部分には上記正極活物質含有塗材の塗布を行わず、無地部、つまり、正極活物質含有塗膜を形成せず正極集電体のみの部分を53mm（約1周分）とした。この帯状体を乾燥後、厚み165μmに圧縮成形し、切断した後、幅3mmで厚み100μmのリード体の一端を溶接してリード体を取り付け、帯状の正極を作製した。

【0037】つぎに、黒鉛系炭素材料（ただし、002面の層間距離 $d_{002} = 3.37 \text{ \AA}$ 、c軸方向結晶子の大きさ $L_c = 950 \text{ \AA}$ 、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 、純度99.9%という特性を持つ炭素材料）を、ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液と混合してスラリー状の塗材にした。この負極活物質含有塗材を厚さ10μmの帯状の銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥して負極活物質含有塗膜を形成した。ただし、リード体を取り付けるために負極の最外周部に負極集電体のみとなる部分を5mm残して負極集電体に負極活物質含有塗膜を形成した。そして、この帯状体を乾燥後、厚み167μmに圧縮成形後、切断し、幅3mmのリード体を溶接して、帯状の負極を作製した。

【0038】電極を乾燥処理後、ドライ空気中で上記帯状の正極を厚さ25mmの微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して上記シート状の負極に積み重ねて、電極積層体にし、これを渦巻状に巻回して渦巻状の巻回構造の電極体とした。ただし、正極の全長の方が負極の全長より長いので、この巻回構造の電極体では、最外周部の電極は正極となる。この巻回構造の電極体を外径17.87mmの有底円筒状の電池缶内に充填し、正極および負極のリード体の溶接を行った。つぎに電解液を電池缶内に注入し、電解液がセパレータなどに充分浸透した後、封口し、予備充電、エイジングを行い、図1に概略構造を模式的に示す筒形の非水二次電池を作製した。また、その電池の巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍の要部の詳細を図2に示した。

【0039】まず、図2に基づき上記電池の巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍（すなわち、図1のAの近傍に相当する部分）を説明すると、正極1はアルミニウム箔からなる正極集電体1aの両面に正極活物質含有塗膜1bを形成することによって作製されているが、その最外周部の外側には正極活物質含有塗膜1bを形成せず正極集電体1aのみの部分が設けられている。

【0040】そして、この実施例1の電池における正極1の最外周部の外側に正極活物質含有塗膜1bを形成

せず、外側が正極集電体1aのみの部分は、巻回構造の電極体の最外周部において約1周に相当し、この外側が正極集電体1aのみの部分がセパレータ3を介して電極5の内壁面と対向している。なお、この図2は模式的に示したものであって、各部材の寸法比は必ずしも正確ではない。これは実際には厚みの薄い部材にも一定の厚みを持たせて図示していることなどの理由によるものである。

【0041】なお、この電池の巻回構造の電極体の単位体積当たりの充放電可能な容量は、この電池の標準使用条件（1700mAで充電し4.2Vに達した後は4.2Vの定電圧で充電する操作を2時間30分行う）で、154mA·h/cm³であり、高容量であった。また、この電池を2.75Vまで1700mAで放電した後、分解し、巻回構造の電極体の巻回外径を調べたところ、最小値が16.5mmであり、その最小値部分と電池缶の内径との差は0.9mmであった。なお、上記巻回外径の測定にはキーエンス製のレーザスキャンマイクロメーターLS-50407を用いた。また、巻回構造の電極体の体積は11.1cm³であった。

【0042】つぎに、この電池の概略構造を図1に基づいて説明する。ただし、この図1は巻回構造の電極体と他の部材との配置状態を模式的に示し、主として他の部材（巻回構造の電極体以外の部材）の役割などを説明するためのものであって、巻回構造の電極体の構成は必ずしも正確には示されておらず、巻回構造の電極体の正確な構成については前記の図2に示す通りである。図中、1は前記の帯状の正極で、2は帯状の負極である。ただし、図1では、繁雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用した集電体としての金属箔なども電極に含めて示している。そして、これらの正極1と負極2はセパレータ3を介して渦巻状に巻回され、渦巻状の巻回構造の電極体として上記の電解液（液状電解質）4と共に電池缶5内に収容されている。

【0043】電池缶5はステンレス鋼製で、負極端子を兼ねており、電池缶5の底部には上記渦巻状の巻回構造の電極体の挿入に先立って、ポリプロピレンからなる絶縁体6が配置されている。封口板7はアルミニウム製で円板状をしていて、中央部に薄肉部7aを設け、かつ上記薄肉部7aの周囲に電池内圧を防爆弁9に作用させるための圧力導入口7bとしての孔が設けられている。そして、この薄肉部7aの上面に防爆弁9の突出部9aが溶接され、溶接部分11を構成している。なお、上記の封口板7に設けた薄肉部7aや防爆弁9の突出部9aなどは、図面上での理解がしやすいように、切断面のみを図示しており、切断面後方の輪郭線は図示を省略している。また、封口板7の薄肉部7aと防爆弁9の突出部9aとの溶接部分11も、図面上での理解が容易なように、実際よりは誇張した状態に図示している。

【0044】端子板8は、圧延鋼製で表面にニッケルメ

ッキが施され、周縁部が鋸状になった帽子状をしており、この端子板8にはガス排出孔8aが設けられている。防爆弁9は、アルミニウム製で円板状をしており、その中央部には発電要素側（図1では、下側）に先端部を有する突出部9aが設けられ、かつ薄肉部9bが設けられ、上記突出部9aの下面が、前記したように、封口板7の薄肉部7aの上面に溶接され、溶接部分11を構成している。絶縁パッキング10は、ポリプロピレン製で環状をしており、封口板7の周縁部の上部に配置され、その上部に防爆弁9が配置していて、封口板7と防爆弁9とを絶縁するとともに、両者の間から電解液が漏れないように両者の間隙を封止している。環状ガスケット12はポリプロピレン製で、リード体13はアルミニウム製で、前記封口板7と正極1とを接続し、巻回構造の電極体の上部には絶縁体14が配置され、負極2と電池缶5の底部とはニッケル製のリード体15で接続されている。

【0045】前記のように、電池缶5の底部には絶縁体6が配置され、前記正極1、負極2およびセパレータ3からなる渦巻状の巻回構造の電極体や、電解液4、電極体上部の絶縁体14などは、この電池缶5内に収容され、それらの収容後、電池缶5の開口端近傍部分に底部が内方に突出した環状の溝が形成される。そして、上記電池缶5の開口部に、封口板7、絶縁パッキング10、防爆弁9が挿入された環状ガスケット12を入れ、さらにその上から端子板8を挿入し、電池缶5の溝から先の部分を内方に締め付けることによって、電池缶5の開口部が封口されている。ただし、上記のような電池組立にあたっては、あらかじめ負極2と電池缶5とをリード体15で接続し、正極1と封口板7とをリード体13で接続しておくことが好ましい。

【0046】上記のようにして組み立てられた電池においては、封口板7の薄肉部7aと防爆弁9の突出部9aとが溶接部分11で接触し、防爆弁9の周縁部と端子板8の周縁部とが接触し、正極1と端子板8とはリード体13で接続されているので、正極1と端子板8とはリード体13、封口板7、防爆弁9およびそれらの溶接部分11によって電気的接続が得られ、電路として正常に機能する。

【0047】そして、電池に異常事態が起り電池内部にガスが発生して電池の内圧が上昇した場合にはその内圧上昇により、防爆弁9の中央部が内圧方向（図1では、上側の方向）に変形し、それに伴って溶接部分11で一体化されている薄肉部7aに剪断力が働いて該薄肉部7aが破断するか、または防爆弁9の突出部9aと封口板7の薄肉部7aとの溶接部分11が剥離し、それによって正極1と端子板8との電気的接続が消失して、電気が遮断できるように設計されている。

【0048】なお、上記防爆弁9には薄肉部9bが設けられており、例えば、充電が極度に進行して電解液や活

物質などの発電要素が分解し、大量のガスが発生した場合は、防爆弁9が変形して、防爆弁9の突出部9aと封口板7の薄肉部7aとの溶接部分11が剥離した後、この防爆弁9に設けた薄肉部9が開裂してガスを端子板8のガス排出口8aから電池外部に排出させて電池の破裂を防止する事ができるように設計されている。

【0049】実施例2

実施例1と同様の正極活性物質含有塗材を厚さ15μmのアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥して正極活性物質含有塗膜を形成した。ただし、これより作られる正極を負極やセパレータなどと共に巻回構造の電極体にした時に、正極の最外周部の正極集電体の外周面側となる部分には上記正極活性物質含有塗材の塗布を行わず、無地部、つまり、正極活性物質含有塗膜を形成せず正極集電体のみの部分を53mm（約1周分）とした。この帯状体を乾燥後、厚み165μmに圧縮成形し、切断した後、幅3mmで厚み100μmのアルミニウム製のリード体の一端を溶接してリード体を取り付け、帯状の正極を作製した。

【0050】つぎに、実施例1と同様の負極活性物質含有塗材を厚さ10μmの帯状の銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥して負極活性物質含有塗膜を形成した。ただし、これより作られる負極を前記正極やセパレータなどと共に巻回構造の電極体にした時に、負極の最外周部となる部分の負極集電体には上記負極活性物質含有塗材の塗布を行わず、無地部、つまり、負極活性物質含有塗膜を形成せず負極集電体のみの部分を60mmとした。この帯状体を乾燥後、厚み167μmに圧縮成形し、切断した後、無地部の最先端から8mmのところに、幅3mmで厚み0.1mmのニッケル製のリード体の一端を溶接して負極集電体にリード体を固着し、帯状の負極を作製した。

【0051】電極を乾燥処理後、ドライ雰囲気中で上記帯状の正極を厚さ25μmの微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して上記帯状の負極に重ね、渦巻状に巻回して渦巻状の巻回構造の電極体にした。この巻回構造の電極体の体積は11.3cm³であった。その後、この巻回構造の電極体を実施例1と同様の電解液などと共に電池缶内に挿入し、円筒形の非水二次電池を作製した。ただし、この実施例2の電池では、巻回構造の電極体の最外周部の電極は負極になる。上記巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍の要部を図3に示す。

【0052】この図3に示す巻回構造の電極体について説明すると、この図3においては、正極1は最外周部が示されており、この最外周部ではアルミニウム箔からなる正極集電体1aの外側には正極活性物質含有塗膜を形成せず、内側のみ正極活性物質含有塗膜1bを形成している。そして、負極2は最外周部と最外周から2周目が示されていて、最外周部では負極集電体2aのみで、そ

のいずれの面にも負極活性物質含有塗膜が形成されておらず、その最外周から2周目は負極集電体2aの両面に負極活性物質含有塗膜2bが形成されている。この図3には図示されていないが、この負極2のリード体15は最外周部の負極集電体2aの最先端の内面側に取り付けられている。そして、セパレータ3は正極1と負極2との間のみならず、巻回構造の電極体の最外周に位置する負極集電体2aと電池缶5の内面との間にも介在している。なお、この図3は実施例2の電池に用いる巻回構造の電極体を模式的に示したものであって、図2の場合と同様に、各部材の寸法比は必ずしも正確ではない。

【0053】この実施例2の電池の巻回構造の電極体では、図3に示すように、正極1の最外周部の正極集電体1aの外面側には正極活性物質含有塗膜が形成されておらず、該正極集電体1aの正極活性物質含有塗膜が形成されていない部分がセパレータ3を介して負極2の負極集電体2aの露出部分と対向し、この図3には図示されていないが、負極2の負極集電体2aに溶接したリード体15がセパレータ3を介して最外周から2周目の負極2の負極活性物質含有塗膜2bと対向し、正極1とは直接対向しないようになっている。

【0054】従って、この実施例2の電池では、通常の使用条件下では、負極集電体2aに溶接したリード体15に基づく内部短絡は生じない。また、この電池における負極2のリード体15の厚みは0.1mm(100μm)であり、また、負極2の厚みは16.7μmで、セパレータ3の厚みは2.5μmであって、負極集電体2aに溶接したリード体15の厚みは(負極2の厚み+セパレータ3の厚み×3)より薄く、従って、この電池では、圧壊試験で強制的に圧壊しても、負極集電体2aに溶接したリード体15が最外周から2周目の負極2を押圧して、その内周側の負極活性物質含有塗膜2bがセパレータ3を突き破って正極1に接触して内部短絡を引き起こすようなことはない。なお、この実施例2の電池の巻回構造の電極体では、正極1の正極活性物質含有塗膜1bが必ずセパレータを介して負極2の負極活性物質含有塗膜2bと対向しているので、高容量が得られることになる。

【0055】この実施例2の電池の標準使用条件での巻回構造の電極体の単位体積当たりの放電容量は15.2mA·h/cm³であり、高容量であった。また、この電池を2.75Vまで1700mAで放電した後ドライボックス中で分解し、ジメチルカーボネートで洗浄し、拭きとり、乾燥した後、巻回構造の電極体の巻回外径をキーイング社製のレーザースキャンマイクロメーターLS-50407を用いて測定したところ、その最小値が16.7mmであり、その最小値部分と電池缶の内径との差は0.7mmであった。

【0056】この実施例2の電池の巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍は先に図3に基づいて説明したとおりであるが、図3に示されていない部分についても

説明を加えると、この実施例2の電池における正極1の最外周部の正極活性物質含有塗膜を形成せず正極集電体1aのみの部分は巻回構造の電極体における正極の最外周部において約1周に相当し、また負極2の最外周部の負極活性物質含有塗膜を形成せず負極集電体2aのみの部分は巻回構造の電極体の負極の最外周部において約1周に相当する。

【0057】比較例1

正極集電体のみとなる部分を2mm残して正極集電体に正極活性物質含有塗膜を形成し、また、負極側のリード体を取り付けるために負極の最外周部に負極集電体のみとなる部分を5mm残して負極集電体に負極活性物質含有塗膜を形成し、巻回構造の電極体の最外周部にもセパレータが配置するようにした以外は、実施例1と同様にして筒形の非水二次電池を作製した。

【0058】この比較例1の電池の巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍を図4に基づいて説明すると、正極1の最外周部も上記のように正極活性物質含有塗膜1bが形成され、負極2の最外周部もリード体との接触部となる部分を除き負極活性物質含有塗膜2bが形成され、かつセパレータ3が巻回構造の電極体の最外周部に配置していて、電池缶5と負極2の最外周部との間にセパレータ3が介在している。この巻回構造の電極体の体積は11.9cm³であった。

【0059】この比較例1の電池の標準使用条件での巻回構造の電極体の単位体積当たりの充放電可能な容量を実施例1と同様に測定したところ、150mA·h/cm³であり、高容量であった。また、この比較例1の電池を2.75Vまで1700mAで放電した後、分解し、巻回構造の電極体の巻回外径を調べたところ、最小値が17.1mmであり、その最小値部分と電池缶5の内径との差は0.3mmであった。

【0060】比較例2

比較例1と同様の構成であるが、その正極1の正極活性物質含有塗膜1bの形成部分を30mm短くし、かつ負極2の負極活性物質含有塗膜2bの形成部分を30mm短くした以外は、比較例1と同様にして筒形の非水二次電池を作製した。

【0061】この比較例2の電池の標準使用条件での巻回構造の電極体の単位体積当たりの充放電容量を実施例1と同様に測定したところ、14.9mA·h/cm³であり、高容量であった。また、この比較例2の電池を2.75Vまで1700mAで放電した後、分解し、巻回構造の電極体の巻回外径を調べたところ、最小値が16.7mmであり、その最小値部分と電池缶5に内径との差は0.7mmであった。この巻回構造の電極体の体積は11.3cm³であった。

【0062】上記実施例1～2および比較例1～2の電池を、1700mAで2.75Vまで放電した後、1700mAで充電し、4.4Vに達した後は、4.4Vの

定電圧に保つ条件で2時間30分充電を行った。その後、電池を45℃の恒温槽に入れて2時間後に取りだし、電池ホルダの上に置き、1/2釘刺し試験を行った。すなわち、直径3mmのステンレス鋼製釘を電池の側面から、電池の直径の1/2のところまで突き刺し、各電池20個中で異常発熱する電池の数を調べた。上記

の異常発熱とは電池表面温度が150℃以上になった場合であり、その結果を表1に示す。表1中において結果を示す数値の分母は試験に供した電池個数であり、分子は異常発熱した電池個数である。

【0063】

【表1】

	異常発熱の割合
実施例1	0/20
実施例2	0/20
比較例1	20/20
比較例2	18/20

【0064】表1に示すように、実施例1～2は、異常発熱する電池がなく、比較例1～2に比べて、はるかに高い安全性を有していた。

【0065】上記実施例では円筒形の非水二次電池についての安全性を調べたが、角筒形の非水二次電池など、円筒形以外の形状の電池についても、本発明によれば、上記円筒形の非水二次電池と同様の高い安全性を得ることができる。

【0066】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、高容量化を図った場合においても、安全性の高い非水二次電池を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる非水二次電池の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】実施例1の電池の巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍の要部を拡大して示す断面図である。

【図3】実施例2の電池の巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍の要部を拡大して示す断面図である。

【図4】比較例1の電池の巻回構造の電極体の最外周部およびその近傍の要部を拡大して示す断面図である。

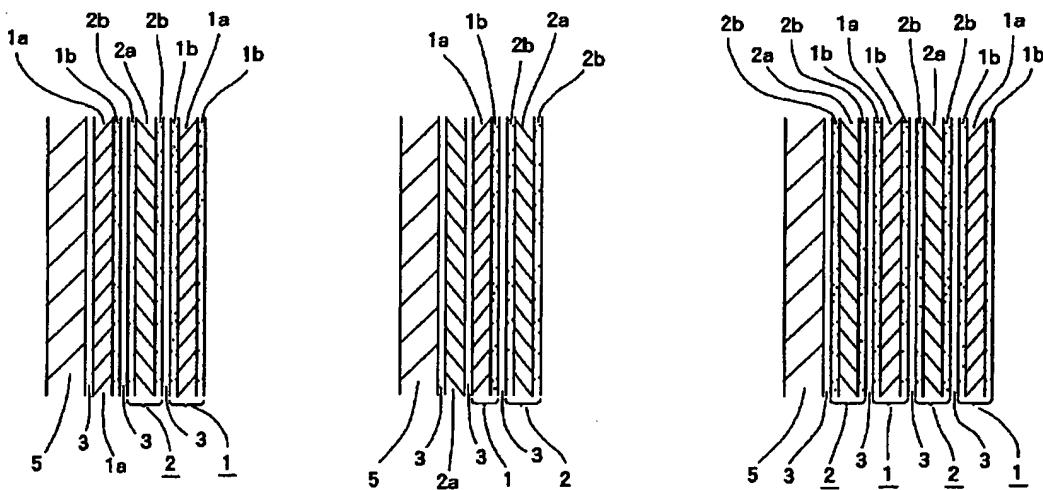
【符号の説明】

- 1 正極
- 1a 正極集電体
- 1b 正極活性物質含有塗膜
- 2 負極
- 2a 負極集電体
- 2b 負極活性物質含有塗膜
- 3 セパレータ
- 5 電池缶

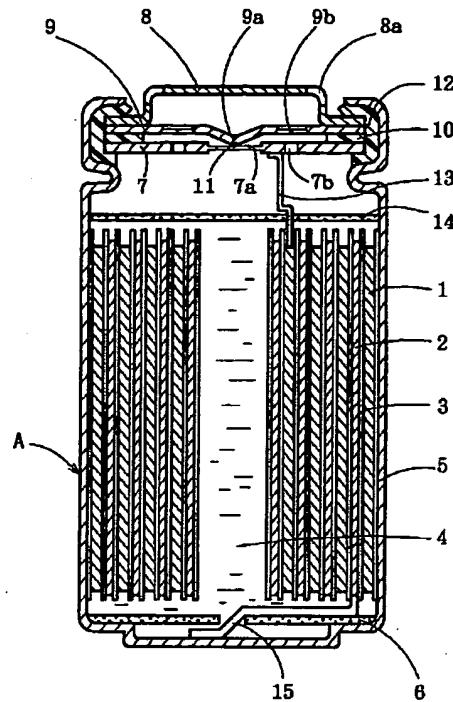
【図2】

【図3】

【図4】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 石川 祐樹

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

Fターム(参考) 5H014 AA06 BB08 CC01 CC07 EE01

EE05 HH04 HH06

(72)発明者 喜多 房次

5H028 AA01 AA05 BB03 BB07 CC05

CC08 CC13 HH05 HH10

(72)発明者 松本 和伸

5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AK02 AK03

AK05 AL06 AL07 AL08 AL11

AM00 AM02 AM03 AM04 AM05

AM07 AM16 BJ02 BJ14 CJ07

CJ16 CJ22 DJ02 DJ04 DJ07

HJ04 HJ12 HJ19

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内